

WO0049633

Title:

**NIOBIUM POWDER, NIOBIUM SINTERED BODY, CAPACITOR COMPRISED
OF THE SINTERED BODY, AND METHOD FOR MANUFACTURING THE
CAPACITOR**

Abstract:

A niobium powder for capacitors having the contents of iron, nickel, cobalt, silicon, sodium, potassium, and magnesium are all less than 100 mass ppm or having a total content of the elements is less than 350 mass ppm. A sintered body thereof, a niobium sintered body containing niobium monoxide crystals and/or diniobium mononitride crystals, a capacitor comprised of any one of the sintered bodies, and a method for manufacturing the capacitor are also disclosed. The capacitor comprised of the niobium sintered body has a large capacity per unit mass, excellent specific leak current characteristics, and excellent high-temperature characteristics.



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 H01G 9/042</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/49633</p> <p>(43) 国際公開日 2000年8月24日(24.08.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00858</p> <p>(22) 国際出願日 2000年2月16日(16.02.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/37044 60/121,692 特願平11/52320 60/124,665</p> <p>1999年2月16日(16.02.99) 1999年2月25日(25.02.99) 1999年3月1日(01.03.99) 1999年3月16日(16.03.99)</p> <p>JP US JP US</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)(JP/JP) 〒105-8518 東京都港区芝大門1丁目13番9号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 内藤一美(NAITO, Kazumi)(JP/JP) 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号 昭和電工株式会社 総合研究所内 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 大家邦久, 外(OHIE, Kunihiisa et al.) 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: NIOBIUM POWDER, NIOBIUM SINTERED BODY, CAPACITOR COMPRISED OF THE SINTERED BODY, AND METHOD FOR MANUFACTURING THE CAPACITOR</p> <p>(54)発明の名称 ニオブ粉、ニオブ焼結体、該焼結体を用いたコンデンサおよびそのコンデンサの製造方法</p> <p>(57) Abstract A niobium powder for capacitors having the contents of iron, nickel, cobalt, silicon, sodium, potassium, and magnesium are all less than 100 mass ppm or having a total content of the elements is less than 350 mass ppm. A sintered body thereof, a niobium sintered body containing niobium monoxide crystals and/or diniobium mononitride crystals, a capacitor comprised of any one of the sintered bodies, and a method for manufacturing the capacitor are also disclosed. The capacitor comprised of the niobium sintered body has a large capacity per unit mass, excellent specific leak current characteristics, and excellent high-temperature characteristics.</p> <p>Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - http://www.sughrue.com</p>		

BEST AVAILABLE COPY

(57)要約

本発明は、鉄、ニッケル、コバルト、シリコン、ナトリウム、カリウムおよびマグネシウムの各々の含有量が100質量ppm以下であり、あるいは前記元素の含有量の総和が350質量ppm以下であるコンデンサ用ニオブ粉、その焼結体、一酸化ニオブ結晶および／または一窒化ニオブ結晶を含むニオブ焼結体、それら焼結体を用いたコンデンサとその製造方法に関する。

前記ニオブ焼結体を用いたコンデンサは、単位質量あたりの容量が大きく、比漏れ電流特性、高温特性が良好である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CV	キャブス	KE	ケニア				
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

BEST AVAILABLE COPY

明細書

ニオブ粉、ニオブ焼結体、該焼結体を用いたコンデンサおよびそのコンデンサの製造方法

5

関連出願との関係

この出願は、米国法第111条(b)の規定に従い1999年2月25日に提出された米国仮出願第60/121,692号及び1999年3月16日に提出された米国仮出願第60/124,665号の出願日の利益を米国
10 法第119条(e)(i)により主張する米国法第111条(a)の規定に基づく出願である。

技術分野

本発明は、単位質量あたりの容量が大きく、比漏れ電流特性、高温特性の
15 良好なコンデンサを製造することが可能なニオブ粉、ニオブ焼結体、その焼結体を用いたコンデンサおよびそのコンデンサの製造方法に関する。

背景技術

携帯電話やパーソナルコンピューター等の電子機器に使用されるコンデン
20 サは、小型大容量のものが望まれている。このようなコンデンサの中でもタンタルコンデンサは、大きさの割には容量が大きく、しかも性能が良好なため、好んで使用されている。このタンタルコンデンサの陽極体としてタンタル粉の焼結体が一般的に使用されている。タンタルコンデンサの容量を上げるためには、焼結体質量を増大させるか、またはタンタル粉を微粉化して表
25 面積を増加させた焼結体を用いる必要がある。

前者の焼結体質量を増大させる方法では、コンデンサの形状が必然的に増

大し小型化の要求を満たさない。一方、後者のタンタル粉を微粉化して表面積を増加する方法では、タンタル焼結体の細孔径が小さくなり、また焼結段階で閉鎖孔が多くなり、後工程における陰極剤の含浸が困難になる。これらの欠点を解決する研究の一つとして、タンタルより誘電率の大きい材料を用いた、粉末焼結体のコンデンサが考えられている。これらの誘電率の大きい材料としてニオブやチタンなどがある。

しかしながら、これらの材料の焼結体を用いた従来のコンデンサは、比漏れ電流特性のばらつきが大きく、満足のいくものではなかった。タンタル粉を使用して焼結体を作製し、それを電解酸化した後、他方の電極を組み合わせ

10 せてコンデンサを製造した時、実測値として比漏れ電流値が 10 [nA/μF・V] 以下という基準を満足しないものは皆無である。しかし、従来のニオブ粉やチタン粉を使用したコンデンサでは、比漏れ電流値のばらつきが大きく、この値を越すものが多数存在する場合があった。

また、これらの材料の焼結体を用いた従来のコンデンサは、高温特性が不

15 十分なために実用に供されていない。これは、焼結体を電解酸化した後、他方の電極を組み合わせ

てコンデンサを製造した時、タンタル粉末を使用した焼結体では、高温時の容量特性は通常は室温時の±20%以内に収まるのに対し、従来のニオブ粉末を使用した焼結体では、±20%以内に入らないものが出現するためである。

20 このように、従来のニオブ粉やチタン粉の焼結体を用いたコンデンサは、室温での信頼性を低く見積もらざるを得ず、その結果、耐用年数不良と判断され実用化されていない。

発明の概要

25 本発明者は、ニオブ系焼結体を用いるコンデンサについて鋭意検討した。その結果、不純物元素の含量を低減させたニオブ粉を使用することにより比

漏れ電流値のばらつきの小さいコンデンサが得られることを見出した。また、ニオブ粉の焼結体に特定のニオブ化合物の結晶が含まれると高温特性の良好なコンデンサが得られることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成した。

- 5 すなわち、本発明は以下のコンデンサ用ニオブ粉、ニオブ焼結体、その焼結体を用いたコンデンサおよびそのコンデンサの製造方法に関するものである。
- 1) 鉄、ニッケル、コバルト、シリコン、ナトリウム、カリウムおよびマグネシウムの各々の含有量が100質量ppm以下であることを特徴とするコン
- 10 デンサ用ニオブ粉。
- 2) 鉄、ニッケル、コバルト、シリコン、ナトリウム、カリウムおよびマグネシウムの含有量の総和が350質量ppm以下であることを特徴とするコン
- 15 デンサ用ニオブ粉。
- 3) 鉄、ニッケル、コバルト、シリコン、ナトリウム、カリウムおよびマグネシウムの各々の含有量が100質量ppm以下であり、かつ鉄、ニッケル、コバルト、シリコン、ナトリウム、カリウムおよびマグネシウムの含有量の総和が350質量ppm以下であることを特徴とするコンデンサ用ニオブ粉。
- 4) ニオブ窒化物、ニオブ炭化物、ニオブホウ化物の少なくとも1つを含む前記1乃至3のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ粉。
- 20 5) 前記1乃至4のいずれかに記載のニオブ粉を用いたコンデンサ用ニオブ焼結体。
- 6) 一酸化ニオブ結晶および一窒化二ニオブ結晶の少なくとも1種を含有することを特徴とするコンデンサ用ニオブ焼結体。
- 7) 一酸化ニオブ結晶を0.1～20質量%含有する前記6記載のコンデン
- 25 サ用ニオブ焼結体。
- 8) 一窒化二ニオブ結晶を0.1～20質量%含有する前記6記載のコンデ

ンサ用ニオブ焼結体。

9) 前記 5 乃至 8 のいずれかに記載のニオブ焼結体からなる電極および対向する電極と、両電極との間に介在する誘電体とから構成されるコンデンサ。

10) 誘電体が、酸化タンタル、酸化ニオブ、高分子物質またはセラミック化合物である前記 9 に記載のコンデンサ。

11) 誘電体が、ニオブ焼結体の化成により表面に形成された酸化ニオブである前記 10 に記載のコンデンサ。

12) 前記 5 乃至 8 のいずれかに記載のニオブ焼結体（第一の電極）の表面に誘電体を形成した後、前記誘電体上に対向する第二の電極を設けることを特徴とするコンデンサの製造方法。

13) 誘電体が、酸化タンタル、酸化ニオブ、高分子物質またはセラミック化合物である前記 12 に記載のコンデンサの製造方法。

14) 誘電体が、ニオブ焼結体の化成により表面に形成された酸化ニオブである前記 13 に記載のコンデンサの製造方法。

15

発明の詳細な説明

本発明者はニオブ粉中の不純物元素である鉄、ニッケル、コバルト、シリコン、ナトリウム、カリウムおよびマグネシウムの含量が、各元素単位で 100 質量 ppm 以下であること、またこれら元素の総量が 350 質量 ppm 以下であることの条件を満たすと比漏れ電流値のばらつきの小さいコンデンサが得られることを確認した。

この様な結果が得られる理由の詳細は必ずしも明らかではないが、ニオブ粉中に存在する不純物元素である、鉄、ニッケル、コバルト、シリコン、ナトリウム、カリウムおよびマグネシウムがある程度以上の量を含有すると、そのようなニオブ粉を用いてコンデンサを作製した時に、誘電体層内に入り込み、電圧を印加した際に電荷の異常集中の原因となり、その結果、コンデ

ンサの比漏れ電流値がばらつく原因になるものと考えられる。

また、ニオブ焼結体に特定のニオブ化合物の結晶が含まれると高温でコンデンサの高温特性が改良されるが、その理由については、以下のように推定される。

- 5 すなわち、ニオブ焼結体はタンタル焼結体に比較して誘電体酸化皮膜の安定性に劣るが、この理由の一つとして、誘電体酸化皮膜の組成とニオブ焼結体の組成が異なるために、高温での熱ひずみにより誘電体酸化皮膜の劣化が加速され则认为られる。しかし、ニオブ焼結体中に、一酸化ニオブ結晶および／または一窒化二ニオブ結晶が含まれると熱ひずみが緩和されるために
- 10 高温におけるコンデンサの特性が改良されるものと推定される。

本発明においては、ニオブ粉の原料として、一般に入手できるものを用いることができる。

- 例えば、ハロゲン化ニオブのマグネシウムやナトリウムによる還元、フッ化ニオブカリウムのナトリウム還元、フッ化ニオブカリウムのニッケル陰極
- 15 上への融解塩 ($\text{NaCl} + \text{KCl}$) 電解、金属ニオブインゴットへの水素導入等の後に粉碎することによって得られたニオブ粉を用いることができる。

- これらの方法によって得られたニオブ粉には、原料、還元剤および使用機器に起因する不純物元素が混入している。代表的な不純物元素として、鉄、ニッケル、コバルト、シリコン、ナトリウム、カリウム、およびマグネシウム
- 20 がある。

本発明では、ニオブ粉に含まれるこれらの不純物元素の総含有量を 100 質量 ppm 以下、好ましくは 70 質量 ppm 以下、より好ましくは 30 質量 ppm 以下にすることで、比漏れ電流値のばらつきを小さくすることができる。

- 25 また、本発明では、ニオブ粉に含まれるこれら不純物元素含有量の総和を 350 質量 ppm 以下、好ましくは 300 質量 ppm 以下に、より好ましく

は200質量ppm以下にすることにより、比漏れ電流値のばらつきを小さくすることができる。

本発明において、ニオブ粉中に含まれる前記元素含有量を所望の値以下にするためには洗浄方法が採用される。例えば、フッ酸、硝酸、硫酸、塩酸の
5 うち少なくとも一つを含んだ酸およびアルカリを、または前記酸、アルカリおよび過酸化水素水を、順次使用もしくは共用して洗浄を繰り返すことで不純物元素の含有量を各々100質量ppm以下にすることができる。

また、例えば硫酸で十分に洗浄した後、この硫酸痕を除去するために、アルカリで中和させた後、水洗を繰り返す。また、硝酸を使用する場合、同時
10 に過酸化水素水を共用することにより、粉の硝酸による酸化を防ぐことができるので好都合である。

洗浄方法としては、前記した試薬中で、不純物の含有量が所定量以下になるまでの時間、ニオブ粉を攪拌して抜き出す方法を採用してもよい。

本発明者は、ニオブ粉中にその一部が窒素、炭素、ホウ素の少なくとも1
15 つと結合している化合物が含まれていると漏れ電流特性が改善されることを確認した。

このような化合物としては、窒素、炭素、ホウ素の結合物であるニオブ窒化物、ニオブ炭化物、ニオブホウ化物が挙げられる。これらはいずれか1種を含有しても良く、またこれらの2種、3種の組み合わせで含有してもよい。

20 そのようなニオブ窒化物、ニオブ炭化物、ニオブホウ化物などの含有量は、ニオブ粉の形状によっても変わるが、平均粒径0.2～30 μ m程度の粉で50～200000ppm、好ましくは300～20000ppmである。50ppm未満では、漏れ電流特性が悪化し、200000ppmを越えると容量特性が悪化しコンデンサとして適さないものとなる。

25 ニオブ窒化物を形成する窒化方法としては、液体窒化、イオン窒化、ガス窒化等のいずれでもよいが、窒素ガス雰囲気によるガス窒化法が、簡便で容

易なため好ましい。

窒素ガス雰囲気によるガス窒化方法は、ニオブ粉を窒素雰囲気中に放置することで達成される。窒化する雰囲気温度は2000℃以下、放置時間は数10時間以内で目的とする窒素量のニオブ粉が得られる。一般に温度が高い
5 程短時間で窒化される。また、室温で窒素雰囲気中に数10時間ニオブ粉を放置しておく、数10質量ppm程度の窒素量のニオブ粉が得られる。

ニオブ炭化物を形成する炭化方法も、ガス炭化、固相炭化、液体炭化いずれでもよい。例えば、ニオブ粉を炭素材やメタン等の炭素を含有する有機物等の炭素源とともに減圧下に2000℃以下で数分～数10時間放置してお
10 けばよい。

ニオブホウ化物を形成するホウ化方法も、ガスホウ化、固相ホウ化いずれであってもよい。例えば、ニオブ粉をホウ素ペレットやトリフルオロホウ素等のハロゲン化ホウ素のホウ素源とともに減圧下に2000℃以下で数分～数10時間放置しておけばよい。

15 本発明のコンデンサ用ニオブ焼結体は、前述したニオブ粉を焼結して調製される。焼結体の製造方法は特に限定されるものではないが、一例として、ニオブ粉を所定の形状に加圧成形した後、 $1 \sim 10^{-6}$ Torrで、数分～数時間、500～2000℃で加熱する方法が挙げられる。

また、本発明においては、ニオブ焼結体に一酸化ニオブ(NbO)結晶および/または一窒化二ニオブ(Nb₂N)結晶を含有させることによりコン
20 デンサの高温特性が改良される。

このような一酸化ニオブあるいは一窒化二ニオブの結晶を含む焼結体は、予め焼結前のニオブ粉末に結晶微粉末(およそ、平均粒径0.1～100 μm)を配合させておくことにより調製することができる。

25 また、本発明に使用するニオブ粉末を、一部窒化したニオブ粉末とする場合には、該粉末の成形体を焼結する時の昇温速度、最高温度、最高温度での

放置時間、降温速度等の条件を適当に制御することによって窒化したニオブ粉末の一部または全部を結晶化させて一窒化二ニオブ結晶とすることができる。

本発明に使用されるニオブ粉末は、アルミ、タンタルと同様の併作用金属の1種であるため、空気中では、表面が酸化物に覆われている。表面の結合酸素量は、ニオブ粉末の平均粒径によって変化し、通常、平均粒径3～30 μm のニオブ粉末では500～30000質量ppmである。これらの酸化物を有するニオブ粉末は、前述した一部を窒化したニオブ粉末を成形して焼結する場合と同様に、焼結時の昇温速度、最高温度、最高温度での放置時間、降温速度等の条件を制御することにより、一部または全部の酸化物を結晶化させ、一窒化二ニオブ結晶とすることができる。

これらの焼結時の条件の調整による結晶化手法を用いる場合、前述した焼結時条件と窒化物および／または酸化物から得られる各結晶量の関係を予備実験で検知しておくことにより、予めニオブ粉末に混合させる一窒化二ニオブ結晶および／または一窒化二ニオブ結晶の量を減少、さらには零として、前述した所定量の一窒化二ニオブ結晶および／または一窒化二ニオブ結晶の含有された焼結体を得ることができる。

一窒化二ニオブ結晶の含有量は0.1ないし20質量%、好ましくは0.1ないし10質量%であり、一窒化二ニオブ結晶の含有量は0.1ないし20質量%、好ましくは0.1ないし10質量%であるのが好ましい。各々、20質量%を越えると、かえって初期の容量値 C_0 が低くなり好ましくない。

前述した、焼結体を一方の電極（第一の電極）とし、その表面に誘電体を介在させて誘電体上に対向する第二の電極を設けたコンデンサを製造することができる。

コンデンサの誘電体としては、例えば、酸化タンタル、酸化ニオブ、高分子物質、セラミック化合物などを使用することができる。酸化タンタルを誘

電体として用いる場合、酸化タンタルは、タンタルを含有する錯体、例えば、アルコキシ錯体、アセチルアセトナート錯体等を電極に付着後、加水分解および／または熱分解することによって作製することもできる。

誘電体として、酸化ニオブを用いる場合、酸化ニオブは、一方の電極であるニオブ焼結体を電解液中で化成するか、またはニオブを含有する錯体、例えば、アルコキシ錯体、アセチルアセトナート錯体等を電極に付着後、加水分解および／または熱分解することによって作製することもできる。このようにニオブ焼結体を電解液中で化成するか、またはニオブ含有錯体を、ニオブ電極上で加水分解および／または熱分解することによって、ニオブ電極上に酸化ニオブ誘電体を形成することができる。ニオブ電極を電解液中で化成するには、通常プロトン酸水溶液、例えば0.1%りん酸水溶液または硫酸水溶液を用いて行なわれる。

ニオブ電極を電解液中で化成して酸化ニオブ誘電体を得る場合、本発明のコンデンサは、電解コンデンサとなり、ニオブ電極側が陽極となる。錯体を分解して得る場合、該電極は、理論的に極性はなく、陽極としても、陰極としても使用可能である。

高分子物質を誘電体とするには、例えば特公平7-63045号公報に記載されるように、金属の細孔または空隙部にモノマーをガス状または液状で導入して重合する方法、高分子物質を適当な溶媒に溶解して導入する方法、高分子物質を融解して導入する方法が採られる。高分子物質としては、例えば、フッ素樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ビニル系樹脂、キシリレン樹脂、フェノール樹脂等が用いられる。

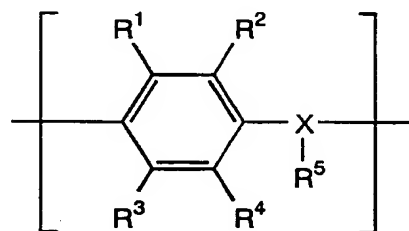
セラミック化合物を誘電体とするには、例えば特公平7-85461号公報に記載されるように、細孔または空隙部を有する金属の表面にペロプスカイト型化合物を生成させる方法を採用することができる。ペロプスカイト型化合

物の具体例としては BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 BaSnO_3 等が挙げられる。

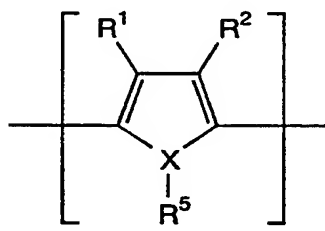
一方、本発明のコンデンサの第二の電極は格別限定されるものではなく、例えば、アルミ電解コンデンサ業界で公知である電解液、有機半導体および
5 無機半導体から選ばれた少なくとも一種の化合物が挙げられる。

電解液の具体例としてはイソブチルトリプロピルアンモニウムボロテトラフルオライド電解質を 5 質量% 溶解したジメチルホルムアミドとエチレングリコールの混合溶液、テトラエチルアンモニウムボロテトラフルオライドを 7 質量% 溶解したプロピレンカーボネートとエチレングリコールの混合溶液
10 等が挙げられる。

有機半導体の具体例としては、ベンゾピロリン四量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式 (1) または (2)



(1)



(2)

15

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は水素、炭素数 1～6 のアルキル基または炭素数 1～6 のアルコキシ基を表わし、これらは互いに同一であっても相違してもよく、X は酸素、イオウまたは窒素原子を表わし、 R^5 は X が窒素原子のときのみ存在して水素または炭素数 1～6 のアルキル基を表わし、 R^1 と R^2 および R^3 と R^4 は互いに結合して環状になっていてもよい。)
20

で示される繰り返し単位を 2 以上含む重合体にドーパントをドーブした電導

性高分子を主成分とした有機半導体が挙げられる。

無機半導体の具体例としては、二酸化鉛または二酸化マンガンを主成分とする無機半導体、四三酸化鉄からなる無機半導体などが挙げられる。このような半導体は単独でも、または二種以上組み合わせて使用してもよい。

- 5 式(1)または(2)で示される高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポニフェニレンサルファイド、ポリチオフエン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、およびこれらの高分子の誘導体などが挙げられる。

- 10 上記有機半導体および無機半導体として、電導度 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の範囲のものを使用すると、作製したコンデンサのインピーダンス値がより小さくなり、高周波での容量をさらに一層大きくすることができる。

- 15 さらに、第二の電極が固体の場合には、その上に外部外出しリード（例えば、リードフレーム）との電氣的接触をよくするために、導電体層を設けてもよい。

- 20 導電体層としては、例えば、導電ペーストの固化、メッキ、金属蒸着、耐熱性の導電樹脂フィルムの形成等により形成することができる。導電ペーストとしては、銀ペースト、銅ペースト、アルミペースト、カーボンペースト、ニッケルペースト等が好ましいが、これらは1種を用いても2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合、混合してもよく、または別々の層として重ねてもよい。導電ペーストを適用した後、空気中に放置するか、または加熱して固化せしめる。メッキとしては、ニッケルメッキ、銅メッキ、銀メッキ、アルミメッキ等が挙げられる。また蒸着金属としては、アルミニウム、ニッケル、銅、銀等が挙げられる。

- 25 具体的には、例えば第二の電極上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し、エポキシ樹脂のような材料で封止してコンデンサが構成される。こ

のコンデンサは、ニオブ焼結体と一体に焼結成型された、または後で溶接されたニオブまたはタンタルリードを有していてもよい。

5 以上のような構成の本発明のコンデンサは、例えば、樹脂モールド、樹脂ケース、金属製の外装ケース、樹脂のディッピング、ラミネートフィルムによる外装などの外装により各種用途のコンデンサ製品とすることができる。

また、第二の電極が液体の場合には、前記両極と誘電体から構成されたコンデンサを、例えば、第二の電極と電気的に接続した缶に収納してコンデンサが形成される。この場合、ニオブ焼結体の電極側は、前記したニオブまたはタンタルリードを介して外部に導出すると同時に、絶縁性ゴム等により、
10 缶との絶縁がはかられるように設計される。

以上に説明したようにコンデンサを作製することにより、単位質量あたりの容量が大きく、比漏れ電流値のばらつきを小さくして、その値が $10 \text{ [nA}/\mu\text{F} \cdot \text{V}]$ を越える確率を低く押さえることにより、比漏れ電流特性が良好で信頼性の高いコンデンサを得ることができる。

15 さらに、ニオブ焼結体に一酸化ニオブ結晶および／または一窒化二ニオブ結晶を含有させることにより、高温特性にも優れたコンデンサを得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

20 以下、本発明を下記の具体例に基づいて詳細に説明するが、下記の例より本発明は何ら制限されるものではない。

なお、下記の試験例において、ニオブ粉中に含有される不純物元素の質量は、原始吸光分析により求めた。

また、ニオブ焼結体中の一酸化ニオブ結晶および／または一窒化二ニオブ結晶の結晶量は、焼結前の混合粉末に混合された各結晶の質量および焼結前
25 の混合粉末と得られた焼結体の粉碎粉をそれぞれX線回折測定した時の 2θ

回折強度の比を用いて算出した。

比漏れ電流値は、室温にて定格電圧（6.3 V）を印加した1分後の漏れ電流値を、容量（室温、120 kHzで測定）と定格電圧の積で割った値として定義される比漏れ電流値が10 [nA/ μ F \cdot V]以下のものを良品として、50個の試験数について良品の個数比で評価した。

コンデンサの高温特性は、室温時の初期の容量 C_0 と、105℃雰囲気中で電圧印加した状態で2000時間放置した後室温に戻した時の容量 C との差（ $C - C_0$ ）との比（ $C - C_0$ ）/ C_0 を求め、その値が $\pm 20\%$ 以内に収まるものを良品と判定して、50個の試料について良品数との比で評価した。

10

試験例1～6：

ニッケルるつぼ中に、80℃で十分に真空乾燥させた5塩化ニオブとマグネシウムを投入し、アルゴン雰囲気中800℃で40時間還元反応を行なった。冷却後、塩化マグネシウムを取り除くために還元物を水洗した後、硫酸で洗浄後、再度、水洗真空乾燥した。さらに、乾燥物120gをシリカアルミナボールが入ったアルミナポットに入れ、ボールミル粉碎し、ニオブ粉とした（平均粒径5 μ m）。この段階のニオブ粉の20gを試験例1とした。残り100gをフッ酸と硝酸の1：1混合液中に浸漬し攪拌した。攪拌中に1時間おきに20gずつ抜き出し、それらを洗浄水がpH7になるまで十分に水洗した後、真空乾燥することにより試験例2～6のニオブ粉各20gを得た。

各試験例のニオブ粉から、大きさ3mm \times 4mm \times 1.8mmの成形体を50個作製した。引き続き、その成形体を、 5×10^{-5} Torrの真空下にて、最高温度1200℃で30分放置して、焼結体とした。これらの焼結体を0.1%りん酸水溶液中で電解化成（20V）して表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、硝酸マンガナ水溶液に浸漬後、220℃での加熱を繰り返す。

返すことにより、誘電体酸化皮膜上に、他方の対向する電極層として二酸化マンガン層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層及び銀ペースト層を順次に積層し、次に、リードフレームに載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを50個作製した。評価結果を表2に示した。

5

試験例7～9：

他方の電極（第二の電極）を表1に示した方法で形成した以外は、試験例6と同様に、コンデンサを製造した。評価結果を表2に示した。

10

表 1

	他方の電極（第二の電極）	電極形成方法
試験例7	二酸化鉛と硫酸鉛の混合物 （二酸化鉛が94質量%）	酢酸鉛溶液での酸化反応の 繰り返し。
試験例8	テトラチオテトラセンの クロラニル錯体	左記化合物溶液中への浸漬 乾燥の繰り返し
試験例9	ポリピロールの 芳香族スルホン酸ドーブ	ピロール液中での酸化反応の 繰り返し

試験例10～15：

ニッケルるつぼ中に、80℃で十分に真空乾燥したフッ化ニオブカリウム
15 とナトリウムを投入し、アルゴン雰囲気中1000℃で20時間還元反応を
行なった。冷却後、フッ化カリウムおよびフッ化ナトリウムを取り除くため
に還元物を水洗した後、硫酸で洗浄後、再度水洗し、真空乾燥した。さらに、
乾燥物120gをシリカアルミナボールが入ったアルミナポットに入れ、ボ
ールミル粉碎し、ニオブ粉とした（平均粒径4 μ m）。この段階のニオブ粉
20 の20gを試験例10とした。残り100gを硝酸と過酸化水素水の3：2

混合液中に浸漬し攪拌した。攪拌中に1時間おきに20gずつ抜き出し、それらを洗浄水のPHが7になるまで十分に水洗した後、真空乾燥することにより試験例11～15のニオブ粉各20gを得た。

その後、各試験例のニオブ粉から、試験例1と同様にしてコンデンサを50個作製した。評価結果を表2に示した。

試験例16～18：

試験例10と同様な方法で得たニオブ粉20gをアルミナ磁製ボートに入れ、そのボートをSUS304管中に仕込んで、窒素雰囲気中に400℃3時間放置して、窒素量約2500質量ppmの一部窒化されたニオブ粉とした。これを試験例16のニオブ粉とした。試験例10と同様な方法で得たニオブ粉20gを炭素るつぼに入れ、モリブデン炉中で減圧下（約 5×10^{-5} Torr）に1500℃30分放置した。さらに室温に冷却後、ボルテックミルを用いて粉碎し、炭素量約1000質量ppmの一部炭化されたニオブ粉とした。これを、試験例17のニオブ粉とした。試験例17と同様な方法で得たニオブ粉20gを、さらに、試験例16と同様な方法で窒化させて、炭素量約1000質量ppm、窒化量約2000質量ppmの一部炭化および一部窒化されたニオブ粉とした。これを試験例18とした。このようにして得た試験例16～18のニオブ粉を、試験例15と同様に洗浄後、それぞれコンデンサを作製した。評価結果を表2に示した。

試験例19：

ニオブ粉20gを入れた炭素るつぼの代わりにホウ素ペレット1gを入れた白金るつぼを使用し、さらに1500℃での放置を1000℃での放置にした以外は試験例17と同様の操作を行い、ホウ素量約850質量ppmの一部ホウ化されたニオブ粉を得た。

試験例 20～24：

SUS 304 製の反応器に 60 mmφ のニオブインゴットを投入し、一度真空（約 6×10^{-4} Torr）にして脱気した後 800℃ に温度上昇させた。続いて水素を導入した後、350℃ に昇温し 50 時間水素を導入し続けた。

- 5 冷却後、水素化されたニオブ塊を鉄製ボールを入れた SUS 304 製のポットに入れ粉碎した。更にこの粉碎物を前述した SUS 304 製の反応器に入れ、再度、前述した条件で水素化した。次に、鉄製の湿式粉碎機（商品名「アトライタ」，三井鉱山株式会社製）に、この水素化物と水とジルコニアボールとを入れ、湿式粉碎した。その後、硫酸洗浄と水洗浄を行なった後、
- 10 真空乾燥してニオブ粉（平均粒径 3 μ m）約 100 g を得た。この段階のニオブ粉を試験例 20 とした。さらに、試験例 20 と同様に処理したニオブ粉をフッ酸と硝酸の 1：1 の混合液中で攪拌した。攪拌中に 1 時間おきに 20 g ずつ抜き出し、それらを洗浄水が pH 7 になるまで十分に水洗した後、真空乾燥することにより試験例 21～24 のニオブ粉各 20 g を得た。その後、
- 15 各試験例のニオブ粉から、試験例 1 と同様にしてコンデンサを 50 個作製した。評価結果を表 2 に示した。

表 2

	不純物元素の含有量[ppm(質量)]								比漏れ電流値 良品／試験数
	Fe	Ni	Co	Si	Na	K	Mg	総和	
試験例 1	100	100	40	180	15	15	200	650	45／50
試験例 2	80	80	40	110	10	10	80	410	47／50
試験例 3	60	60	30	110	10	10	60	340	49／50
試験例 4	50	60	30	90	10	10	60	310	50／50
試験例 5	50	60	30	70	10	10	60	290	50／50
試験例 6	50	50	30	60	10	10	50	260	50／50
試験例 7	50	50	30	60	10	10	50	260	50／50
試験例 8	50	50	30	60	10	10	50	260	50／50
試験例 9	50	50	30	60	10	10	50	260	50／50
試験例 10	110	110	50	200	110	180	20	780	46／50
試験例 11	90	90	30	120	80	130	20	560	47／50
試験例 12	90	70	20	90	20	60	20	370	49／50
試験例 13	70	70	20	80	20	60	20	340	50／50
試験例 14	70	70	20	70	20	50	20	320	50／50
試験例 15	50	50	20	60	20	50	20	270	50／50
試験例 16	50	50	20	60	20	50	20	270	50／50
試験例 17	50	50	20	60	20	50	20	270	50／50
試験例 18	50	50	20	60	20	50	20	270	50／50
試験例 19	50	50	20	60	20	50	20	270	50／50
試験例 20	190	190	110	80	5	5	10	590	45／50
試験例 21	110	100	60	80	5	5	10	370	47／50
試験例 22	30	30	20	60	5	5	10	160	50／50
試験例 23	20	20	20	40	5	5	10	120	50／50
試験例 24	20	20	20	30	5	5	5	105	50／50

表2の試験例1、2、3と試験例4～9の比較、試験例10、11と試験例12～18の比較、および試験例20、21と試験例22～24の比較により、不純物元素の各々の含有量が100質量ppm以下とすると、比漏れ電流値が不良品の確率を低くすることができることが分かる。

表2の試験例1、2と試験例3～9の比較、試験例10、11、12と試験例13～18の比較、および試験例20、21と試験例22～24の比較により、不純物元素の含有量の総和が350質量ppm以下とすると、比漏

れ電流値が不良品の確率を低くすることができることが分かる。

試験例 25～28：

- ニオブインゴットを水素化した後、粉碎し、脱水素して得られた粒径 4
5 μm のニオブ粉末（表面は約 1.5 質量％の自然酸化物で覆われている）に、
一酸化ニオブ結晶（平均粒径 2 μm ）を 2 質量％混合した。この混合粉末を
0.1 g とり、ニオブリードと同時に成形して、大きさ 3 mm \times 4 mm \times
1.8 mm の成形体を得た。引き続きこの成形体を $5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ の真
空下で、昇温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し、最高温度 1100 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分放置後、
10 Ar ガスを投入しながら降温速度平均 80 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で降温させ焼結体とした。
このニオブ焼結体を 200 本用意し、全数を 0.1 ％りん酸水溶液中で電解
化成（20 V）して表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に 50 本ずつ 4 組
に分け、誘電体酸化皮膜上に、表 3 に示す他方の電極（第二の電極）層を形
成後、カーボンペースト、銀ペーストをこの順に積層し、リードフレームに
15 接続後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを製造した。
一方この焼結体の一酸化ニオブ結晶の量は、2.6 質量％であった。評価結
果を表 4 に示した。

表 3

	他方の電極（第二の電極）	電極形成方法
試験例 2 5	二酸化鉛と硫酸鉛の混合物 （二酸化鉛が 9 4 質量％）	酢酸鉛溶液中での酸化反応の 繰り返し。
試験例 2 6	テトラチオテトラセンの クロラニル錯体	左記化合物溶液中への浸漬 乾燥の繰り返し
試験例 2 7	ポリピロールの 芳香族スルホン酸ドーパ	ピロール液中での酸化反応の 繰り返し
試験例 2 8	二酸化マンガン	硝酸マンガンの熱分解の 繰り返し

試験例 2 9 :

- 5 試験例 2 5 と同様のニオブ粉末を、窒素雰囲気中に 4 0 0 °C 3 時間放置し、
窒素量約 2.5 0 0 質量 p p m からなる一部窒化されたニオブ粉末にした。さ
らに、この粉末に一窒化二ニオブ結晶（平均結晶粒径 0. 8 μ m）を 0. 5
質量％混合した。この混合物を用いて、試験例 2 5 と同様に、コンデンサを
製造した。一方、この焼結体中の一酸化ニオブ結晶および一窒化二ニオブ結
10 晶の量は各 0. 5 質量％、0. 7 質量％であった。評価結果を表 4 に示した。

試験例 3 0 :

- ニオブインゴットを水素化した後、粉碎し、脱水素して得られた平均粒径
5. 5 μ m のニオブ粉末（表面は約 0. 8 質量％の自然酸化物で覆われてい
15 る）を、窒素雰囲気中に 8 0 0 °C 3 時間放置し、窒素量約 1 5 0 0 0 質量 p
p m からなる一部窒化されたニオブ粉末にした。さらに、この粉末に一窒化
二ニオブ結晶（平均結晶粒径 0. 2 μ m）を 5 質量％混合した。この混合物
を用いて、試験例 2 5 と同様に、コンデンサを製造した。一方、この焼結体
中の一窒化二ニオブ結晶の量は 6. 3 質量％であった。評価結果を表 4 に示

した。

試験例 3 1 :

- 試験例 2 5 と同様のニオブ粉末を、炭素るつぽに入れ減圧下 1 5 0 0℃で
5 3 0 分放置し、室温に戻して取り出した後、ボルテックミルで粉碎し、炭素
量約 1 0 0 0 質量 p p m の一部炭化されたニオブ粉末とした。さらにこの粉
末に、試験例 2 5 で使用した一酸化ニオブ結晶を 7 質量% 混合した。この混
合物を試験例 2 5 と同様に成形した後、この成形体を 6×10^{-5} Torr の
真空下で、昇温速度 4℃/分 で昇温し、最高温度 1 2 0 0℃ で 1 時間放置後、
10 ガスを入れ替えることなく室温まで 1 0 時間かけて戻すことによりニオブ焼
結体とした。このニオブ焼結体を、試験例 2 5 と同様に、コンデンサを
製造した。一方、この焼結体中の一酸化ニオブ結晶の量は 8. 3 質量% であ
った。評価結果を表 4 に示す。

15 試験例 3 2 :

- 試験例 3 1 の一部炭化されたニオブ粉末を、試験例 2 9 と同様な窒化方法
を用いて、炭素量約 1 0 0 0 質量 p p m、窒素量約 2 5 0 0 質量 p p m の一
部炭化および一部窒化されたニオブ粉末を得た。さらに、このニオブ粉末に、
一窒化二ニオブ粉末 0. 1 質量% を混合した。この混合物を用いて、試験例
20 3 1 と同様に、コンデンサを製造した。一方、この焼結体中の一酸化ニ
オブ結晶および一窒化二ニオブ結晶は各々 1. 3 質量%、0. 3 5 質量% で
あった。評価結果を表 4 に示す。

試験例 3 3 :

- 25 混合する一酸化ニオブ結晶を 2 0 質量% にした以外は、試験例 2 5 と同様
にして、コンデンサを製造した。焼結体中の一酸化ニオブ結晶の含有量は、

20. 5質量%であった。評価結果を表4に示す。

試験例34：

5 混合する一窒化ニオブ結晶を20質量%にした以外は、試験例30と同様にして、コンデンサを形成した。焼結体中の一酸化ニオブ結晶の含有量は、21.3質量%であった。評価結果を表4に示した。

試験例35：

10 使用したニオブ粉末を、一部窒化せず、また一窒化ニオブ結晶も混合せず、原料そのままのものを用いた以外は、試験例30と同様にして、コンデンサを製造した。評価結果を表4に示す。

表 4

	初期容量 C ₀ [μF]	高温特性 評価 (良品)/(試料数)	粒径 [μm]	一酸化ニオブ 結晶量 [質量%]	一窒化ニオブ 結晶量 [質量%]
試験例25	230	50/50	4	2.6	<0.1
試験例26	200	50/50	4	2.6	<0.1
試験例27	200	50/50	4	2.6	<0.1
試験例28	220	50/50	4	2.6	<0.1
試験例29	230	50/50	4	0.5	0.7
試験例30	160	50/50	5.5	<0.1	6.3
試験例31	225	50/50	4	8.3	<0.1
試験例32	225	50/50	4	1.3	0.35
試験例33	190	50/50	4	20.5	<0.1
試験例34	120	50/50	5.5	<0.1	21.3
試験例35	160	45/50	5.5	<0.1	<0.1

15 表4の試験例25～34と試験例35の結果を比べることにより焼結体中に0.1質量%以上の該結晶が存在することにより、高温特性がより良好に

なることがわかる。

また、試験例 25 と試験例 33、および試験例 30 と試験例 34 との結果を各々比べることにより該結晶量が 20 質量%を越えると初期容量が小さくなることがわかる。

5

産業上の利用可能性

本発明によるニオブ粉の焼結体をコンデンサに利用することにより、単位質量あたりの容量が大きく、漏れ電流値の良好なコンデンサを製造することができる。また、一酸化ニオブ結晶および／または一窒化二ニオブ結晶を含む
10 有するニオブ焼結体を使用することにより、コンデンサの高温特性が改善される。

請求の範囲

1. 鉄、ニッケル、コバルト、シリコン、ナトリウム、カリウムおよびマグネシウムの各々の含有量が100質量ppm以下であることを特徴とする
5 コンデンサ用ニオブ粉。
2. 鉄、ニッケル、コバルト、シリコン、ナトリウム、カリウムおよびマグネシウムの含有量の総和が350質量ppm以下であることを特徴とする
10 コンデンサ用ニオブ粉。
3. 鉄、ニッケル、コバルト、シリコン、ナトリウム、カリウムおよびマグネシウムの各々の含有量が100質量ppm以下であり、かつ鉄、ニッケル、コバルト、シリコン、ナトリウム、カリウムおよびマグネシウムの含有量の総和が350質量ppm以下であることを特徴とするコンデンサ用ニオブ粉。
15
4. ニオブ窒化物、ニオブ炭化物、ニオブホウ化物の少なくとも1つを含む請求の範囲1乃至3のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ粉。
- 20 5. 請求の範囲1乃至4のいずれかに記載のニオブ粉を用いたコンデンサ用ニオブ焼結体。
6. 一酸化ニオブ結晶および一窒化二ニオブ結晶の少なくとも1種を含有することを特徴とするコンデンサ用ニオブ焼結体。
25
7. 一酸化ニオブ結晶を0.1～20質量%含有する請求の範囲6記載の

コンデンサ用ニオブ焼結体。

8. 一窒化二ニオブ結晶を0.1～20質量%含有する請求の範囲6記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

5

9. 請求の範囲5乃至8のいずれかに記載のニオブ焼結体からなる電極および対向する電極と、両電極との間に介在する誘電体とから構成されるコンデンサ。

10 10. 誘電体が、酸化タンタル、酸化ニオブ、高分子物質またはセラミック化合物である請求の範囲9に記載のコンデンサ。

11. 誘電体が、ニオブ焼結体の化成により表面に形成された酸化ニオブである請求の範囲10に記載のコンデンサ。

15

12. 請求の範囲5乃至8のいずれかに記載のニオブ焼結体（第一の電極）の表面に誘電体を形成した後、前記誘電体上に対向する第二の電極を設けることを特徴とするコンデンサの製造方法。

20 13. 誘電体が、酸化タンタル、酸化ニオブ、高分子物質またはセラミック化合物である請求の範囲12に記載のコンデンサの製造方法。

14. 誘電体が、ニオブ焼結体の化成により表面に形成された酸化ニオブである請求の範囲13に記載のコンデンサの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ H01G 9/042		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ H01G 9/042		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-8144, A (Nichikon Corporation), 12 January, 1996 (12.01.96) (Family: none)	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 May, 2000 (16.05.00)		Date of mailing of the international search report 30.05.00
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.
Patent provided by Sughrue Mifflin, LLC http://www.sughrue.com		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/00858

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ H01G 9/042		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ H01G 9/042		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-8144, A (ニチコン株式会社), 12. 1月. 1996 (12. 01. 96) (ファミリーなし)	1-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16. 05. 00	国際調査報告の発送日 30.05.00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大沢 孝次	5 R 7924
	電話番号 03-3581-1101	内線 3520

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)